

PCT/JP2004/000080

08.1.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 03 FEB 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   1 月   9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 0 3 7 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 0 0 3 7 7 6 ]

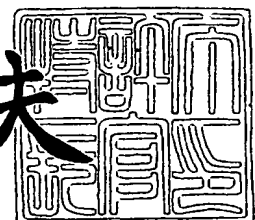
出   願   人      ソニー株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 6 8 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290760703

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 グラム パル ゴサイン

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 梶浦 尚志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 丸山 竜一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 白石 誠司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 黄 厚金

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 角野 宏治

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

**【氏名】** 和智 滋明

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

**【氏名】** 阿多 誠文

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000002185

**【氏名又は名称】** ソニー株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100098785

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 藤島 洋一郎

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 019482

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 9708092

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板の製造方法および基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を溶融させる溶融工程と、

前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成する突起形成工程と、

前記突起の上面を平坦化する平坦化工程と

を含むことを特徴とする基板の製造方法。

【請求項 2】 前記平坦化工程において、前記突起の周囲の凹部に埋込み層を形成し、前記埋込み層と共に前記突起を平坦化することを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 3】 前記平坦化工程を、化学機械研磨により行うことを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 4】 前記熱分布を、エネルギービームの照射により与えることを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 5】 前記熱分布を、前記エネルギービームを所望のパターンに応じて一次元方向または二次元方向に回折させることにより与えることを特徴とする請求項 4 記載の基板の製造方法。

【請求項 6】 前記素材基板は、触媒機能を有する金属からなることを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 7】 前記素材基板は、誘電体材料または磁性体材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 8】 前記素材基板は、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、白金 (Pt)、イットリウム (Y)、ルテチウム (Lu)、ホウ素 (B)、銅 (Cu)、リチウム (Li)、シリコン (Si)、クロム (Cr)、亜鉛 (Zn)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、ルテニウム (Ru)、チタン (Ti)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセ

オジウム (Pr), ネオジウム (Nd), テルビウム (Tb), ジスプロシウム (Dy), ホルミウム (Ho) およびエルビウム (Er) からなる群のうちの少なくとも 1 種、またはその化合物からなる

ことを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 9】 前記埋込み層は半導体材料または絶縁体材料である

ことを特徴とする請求項 2 記載の基板の製造方法。

【請求項 10】 前記突起の平坦化された上面を被転写基板に転写する上面転写工程を更に含む

ことを特徴とする請求項 1 記載の基板の製造方法。

【請求項 11】 平坦化された上面を有する複数の突起と、  
前記複数の突起の側面を覆うと共に前記複数の突起の上面を露出させる埋込み層と

を備えたことを特徴とする基板。

【請求項 12】 前記突起の間隔が 100 nm 以下である

ことを特徴とする請求項 11 記載の基板。

【請求項 13】 前記突起の間隔が 50 nm 以下である

ことを特徴とする請求項 11 記載の基板。

【請求項 14】 素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、前記素材基板の表面を溶融させた後、前記素材基板の表面を放熱させることにより、前記熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成し、前記突起の上面を平坦化して作製された

ことを特徴とする基板。

【請求項 15】 前記突起の平坦化された上面を被転写基板に転写することにより形成された

ことを特徴とする請求項 14 記載の基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面の所望の位置に金属触媒等のパターンを有し、カーボンナノチ

ューブ等の製造に好適な基板の製造方法およびその方法により得られた基板に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

近年のナノテクノロジーの進歩は著しく、なかでもカーボンナノチューブ等の分子構造体は、熱伝導性、電気伝導性、機械的強度などで優れた特性を持つ安定した材料であることから、トランジスタ、メモリ、電界電子放出素子（エミッタ）等の幅広い用途への応用が期待されている。このカーボンナノチューブの大量合成の手法の1つとして、例えば、鉄（Fe）などの遷移金属のパターンを形成し、その遷移金属パターンを触媒としてカーボンナノチューブを成長させる技術がある（例えば、非特許文献1参照。）。また、触媒から核を形成してアモルファス膜を結晶化させることによって、結晶粒径の位置を制御する技術が知られている（例えば、非特許文献2参照。）。

## 【0003】

更に、シリコン（Si）基板にニッケル（Ni）をコーティングすることによってニッケルの突起を有する原盤を作製し、この原盤を非晶質シリコン（a-Si）基板に押し当ててニッケルを非晶質シリコン基板に転写する技術が知られている（例えば、非特許文献2参照。）。

## 【0004】

ところで、基板上に、遷移金属を中心とする金属触媒を所定のパターンで形成する方法としては、半導体の大量生産の技術として用いられるフォトリソグラフィの手法を応用することが考えられる。半導体技術とともに成長してきたフォトリソグラフィは、現在では最小 $0.05\mu\text{m}$ （ $50\text{nm}$ ）のサイズで構造体を二次元に構成することが可能である。その原理は、一枚のマスキパターンを作製し、このパターンをエネルギービームの助けにより転写することで大量の半導体デバイスの製造を可能とするものである。フォトリソグラフィにより触媒のパターンを形成するには、例えば、基板上にフォトレジストを塗布し、マスキパターンを通過するエネルギービームにより感光させた後、所定の領域のみレジストを除去して、レジストを除去した領域にのみ触媒などのパターンを形成するようにす

ることができる。

#### 【0005】

また、本発明に関連する他の技術として、半導体材料から不純物を除去するのに用いられる帯域溶融法（ゾーンメルティング）がある。これは、半導体に高周波加熱などによって幅の狭い溶融帯を作り、この溶融帯をゆっくり移動させることにより、溶融部分に不純物を集めるものである。

#### 【0006】

##### 【非特許文献1】

日刊工業新聞，平成14年4月11日付記事，「CNTのフィールドエミッター4ボルト低電圧で電子放出」

##### 【非特許文献2】

K.Makihara et al, AM-LCD, '02, pp 25

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のフォトリソグラフィの手法では、微細な加工をするためには、エネルギービームの波長を短くしなければならず、現在の技術ではこれ以上の短波長化は困難である。そのため、フォトリソグラフィにより遷移金属等のパターンを形成する場合には、遷移金属パターンの寸法は、エネルギービームの波長で定まり、現在の技術では $0.05\mu\text{m}$ （ $50\text{nm}$ ）以下にすることができず、また、パターンの間隔（ピッチ）は $100\text{nm}$ 以下にすることができない。すなわち、従来の手法では、金属触媒等のより微細なパターンを形成するには限界があるという問題があった。

#### 【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、より微細なパターンを所望の位置に精度よく形成することが可能な基板の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

本発明の第2の目的は、より微細なパターンを所定の位置に有し、カーボンナノチューブ等の分子構造体の製造に好適な基板を提供することにある。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明による基板の製造方法は、素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、素材基板の表面を熔融させる熔融工程と、素材基板の表面を放熱させることにより、熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成する突起形成工程と、突起の上面を平坦化する平坦化工程とを含むものである。

**【0011】**

本発明による第1の基板は、平坦化された上面を有する複数の突起と、複数の突起の側面を覆うと共に前記複数の突起の上面を露出させる埋込み層とを備えた構成を有している。

**【0012】**

本発明による第2の基板は、素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、素材基板の表面を熔融させた後、素材基板の表面を放熱させることにより、熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成し、突起の上面を平坦化して作製されたものである。

**【0013】**

ここで、「突起」とは、基板の表面から隆起し、その高さが1nm以上の場合をいい、点在する突起だけでなく、突条形状のものも含む。

**【0014】**

本発明による基板の製造方法および本発明による第2の基板では、素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布が与えられ、素材基板の表面が熔融する。そののち、素材基板の表面を放熱させることにより、熱分布に応じた位置に突起のパターンが形成される。続いて、突起の上面が平坦化される。

**【0015】**

本発明による第1の基板では、複数の突起が平坦化された上面を有するので、突起の上面の形状および面積のばらつきが小さく、高さが均一になっている。

**【0016】****【発明の実施の形態】**



以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0017】

##### 〔第1の実施の形態〕

まず、図1ないし図3を参照して、本発明の第1の実施の形態に係る基板の製造方法について説明する。本実施の形態は、表面の所定の位置に、触媒金属等の特定の材料からなり、上面が平坦化された突起のパターンを有する基板を形成するものであり、素材基板10の表面に所望のパターンに応じて変調された熱分布11を与え、素材基板10の表面を溶融させる「溶融工程」と、素材基板10の表面を放熱させることにより、熱分布11に応じた位置に、すなわち所望のパターンで突起を形成する「突起形成工程」と、突起の表面を平坦化する「平坦化工程」とを含むものである。得られた基板は、例えばカーボンナノチューブの成長基板として利用される。

#### 【0018】

##### (溶融工程)

まず、図1を参照して溶融工程を説明する。素材基板10は、本実施の形態では金属触媒としての鉄(Fe)により構成されている。素材基板10は、厚さが例えば40nmであり、例えばシリコン(Si)により構成された支持体10Aにより保持されている。なお、素材基板10が十分な厚さを有している場合には、支持体10Aは不要である。

#### 【0019】

素材基板10の材料は、例えばカーボンナノチューブを形成するための金属触媒としては、上述の鉄(Fe)の他、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、タングステン(W)または白金(Pt)が挙げられる。また、イットリウム(Y)、ルテチウム(Lu)、ホウ素(B)、銅(Cu)、リチウム(Li)、シリコン(Si)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、ルテニウム(Ru)、チタン(Ti)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)またはエルビウム(Er)を用いてもよい。

。なお、以上の物質は2種以上同時に使用してもよく、また、これら物質の2種以上からなる化合物を用いてもよい。また、金属フタロシアン化合物、メタセロン、金属塩を用いることも可能である。更に、酸化物あるいはシリサイドであってもよい。

#### 【0020】

加えて、用途によっては、素材基板10の材料は、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、カルシウム (Ca)、ランタン (La)、ゲルマニウム (Ge) などの金属および半金属などの元素の、窒化物、酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、窒酸化物、窒炭化物、または酸炭化物などからなる誘電体材料を用いることが可能である。具体的には、 $AlN$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiC$ 、 $ZnS$ 、 $PbS$ 、 $Ge-N$ 、 $Ge-N-O$ 、 $Si-N-O$ 、 $CaF_2$ 、 $LaF$ 、 $MgF_2$ 、 $NaF$ 、 $TiF_4$  などである。更にまた、これらの材料を主成分とする材料や、これらの材料の混合物、例えば  $AlN-SiO_2$  を用いることも可能である。加えてまた、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、ガドリニウム (Gd) 等の磁性体材料を用いることもできる。

#### 【0021】

熱分布11は、素材基板10の表面温度がエネルギービーム12の照射により空間的に変調されて、高温領域11Hと低温領域11Lとが周期的に形成されたものである。エネルギービーム12は、波長および位相の揃った平行光であり、本実施の形態では、高出力を得るため、例えばXeClエキシマレーザを用いる。

#### 【0022】

本実施の形態では、熱分布11は、エネルギービーム12を回折格子13で回折させることにより与えられる。回折格子13は、エネルギービーム12を回折させてエネルギー量を空間的に変調するものであり、例えば、光学ガラス板に、直線状の平行な溝13Aが一定の周期間隔Pで一次元方向に配列されたものであ

る。本実施の形態では、例えば、石英材料よりなる板に直線状の平行な溝 13A が例えば  $1\ \mu\text{m}$  の周期間隔 P で一次元方向に配列され、エネルギービーム 12 のエネルギー量を、溝 13A が配列されている方向に沿って一次元方向に変調するようになっている。なお、回折格子 13 は必ずしも溝などの凹凸を形成したものに限られず、例えば、エネルギービーム 12 の透過部分と非透過部分とが印刷により形成されたものであってもよい。

#### 【0023】

このような回折格子 13 を用いることにより、高温領域 11H は、溝 13A の延長方向に沿った直線状に形成されると共に、溝 13A の配列されている方向に沿って一次元方向に配列される。熱分布 11 の空間的周期 T、すなわち高温領域 11H の間隔（ピッチ）は、回折格子 13 の周期間隔 P およびエネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波長  $\lambda$  を小さくするほど、または、周期間隔 P を微細にするほど熱分布 11 の空間的周期 T を微細化することができる。

#### 【0024】

エネルギービーム 12 のエネルギー量は、低温領域 11L において素材基板 10 の表面が溶融する温度となるように設定される。これにより、素材基板 10 の表面の全体を溶融させることができる。このとき、エネルギービーム 12 としてエキシマレーザを用いると、パルス発光の照射回数によりエネルギー量の制御を行うことができる。本実施の形態では、例えば、エネルギービーム 12 のエネルギー量を  $350\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、パルス照射回数を 100 回とする。

#### 【0025】

##### （突起形成工程）

次に、図 2 を参照して突起形成工程を説明する。すなわち、溶融工程において素材基板 10 の表面を溶融させたのち、エネルギービーム 12 の照射を止めると、素材基板 10 の表面の温度は徐々に低下して凝固するが、このとき、溶融工程において照射されたエネルギービーム 12 のエネルギー量が一定値を超えている場合には、高温領域 11H に対応する位置に、素材基板 10 の表面から隆起した突起 14 が形成される。

#### 【0026】

突起 14 は、高温領域 11 H が溝 13 A に対応して一次元方向に配列された直線状であるので、これに対応して、一次元方向に配列された直線状のリブ（突条）のパターンとして形成される。突起 14 の幅（線幅）W、すなわち熱分布 11 の変調方向における突起 14 の下端部の寸法は、熔融温度および冷却速度により定まる。熔融温度は、エネルギービーム 12 のエネルギー量、すなわちエキシマレーザの場合にはパルス照射回数によって制御することができ、熔融温度が高いほど、突起 14 の幅 W は大きくなる。冷却速度は、素材基板 10 または素材基板 10 のホルダーを真空中またはガス雰囲気中に配置する方法、ガスフローによる方法、水または液体窒素中で冷却する方法、あるいは加熱しながらゆっくり冷却する方法などによって制御することができ、冷却速度が速いほど突起 14 の幅 W は大きくなる。突起 14 の幅 W は、原理的には素材基板 10 の構成物質の原子の大きさより大きい任意の値をとり得るものであり、熔融温度および冷却速度を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満を実現することができる。

#### 【0027】

突起 14 の幅 W の具体的な値は、後述する基板の用途によって定められるが、例えばカーボンナノチューブを形成する場合には、突起 14 の幅 W は、0.4 nm 以上 50 nm 未満であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、最小で 0.4 nm であるからである。

#### 【0028】

突起 14 の幅 W は、0.4 nm 以上 30 nm 以下であればより好ましい。カーボンナノチューブは、直径が 0.4 nm 以上 30 nm 以下の範囲にあるものが多いからである。

#### 【0029】

更に、突起 14 の幅 W は、0.4 nm 以上 10 nm 以下であれば更に好ましい。なぜなら、突起 14 の幅方向に多数のカーボンナノチューブが接近して屹立する可能性が小さくなるので、これらのカーボンナノチューブを例えば電界電子放射素子（エミッタ）として使用する場合に、カーボンナノチューブの各々の表面における電界強度の低下を防止し、電界放出に必要な印加電圧を小さくすること

ができるからである。また、例えばカーボンナノチューブを記録装置（メモリ）として利用する場合には、一本の突起 14 には幅方向に 1 本のみのカーボンナノチューブを形成することが必要となる場合があるので、カーボンナノチューブの直径と突起 14 の幅  $W$  とを一致させることが好ましいからである。

#### 【0030】

また、突起 14 の間隔  $L$ 、すなわち熱分布 11 の変調方向における突起 14 の間隔（ピッチ）は、熱分布 11 の空間的周期  $T$  に応じて、すなわち回折格子 13 の周期間隔  $P$  およびエネルギービーム 12 の波長  $\lambda$  に応じて定まる。波長  $\lambda$  を小さくするほど、または、周期間隔  $P$  を微細にするほど突起 14 の間隔  $L$  を微細化することができ、従来のフォトリソグラフィでは不可能な微細な間隔  $L$  で突起 14 を形成することが可能である。

#### 【0031】

突起 14 の間隔  $L$  は、例えば 100 nm 以下であることが好ましい。従来のフォトリソグラフィでは解像限界が 50 nm であるため、従来のフォトリソグラフィで形成可能な最小のパターンは、例えば山 50 nm、谷 50 nm、および山 50 nm で、その間隔は解像限界の 2 倍すなわち 100 nm となるからである。更に、突起 14 の間隔  $L$  は、50 nm 以下とすればより好ましい。従来の電子ビームリソグラフィの解像限界が 25 nm 程度であるため、従来の電子ビームリソグラフィで形成可能な最小のパターンの間隔は、同様に解像限界の 2 倍すなわち 50 nm となるからである。

#### 【0032】

（平坦化工程）

次に、図 3 を参照して平坦化工程を説明する。まず、図 3（A）に示したように、突起 14 の周囲の凹部 15 に、埋込み層 16 を形成する。この埋込み層 16 は、後述するように CMP（Chemical Mechanical Polishing；化学機械研磨）で突起 14 の上面を平坦化する際の平坦化層として用いられるものであり、例えば二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）を、SOG（Spin On Glass）により塗布することにより、または CVD（Chemical Vapor Deposition）法などにより形成される。なお、埋込み層 16 の材料は、上述の二酸化ケイ素の他、窒化ケイ素（ $\text{SiN}$ ）

、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート (Poly Methyl Methacrylate; PMMA)、金属酸化膜などの絶縁体材料、あるいはシリコン、ゲルマニウムなどの半導体材料を用いてもよい。

#### 【0033】

なお、埋込み層 16 の厚さは、突起 14 を覆い尽くすように形成してもよく、突起 14 の一部、例えば最先端部分が埋込み層 16 から突出するように形成してもよい。

#### 【0034】

続いて、図 3 (B) に示したように、突起 14 および埋込み層 16 を例えば CMP により研磨し、突起 14 の上面 14A および埋込み層 16 の上面 16A を平坦化する。これにより、平坦化された上面 14A を有する突起 14 と、突起 14 の側面を覆うと共に突起 14 の上面 14A を露出させる埋込み層 16 とを有する基板 17 が得られる。

#### 【0035】

平坦化された上面 14A の幅  $W_a$  は、突起 14 の幅  $W$  のとりうる値の範囲内で、CMP による研磨時間により制御することができる。すなわち、突起 14 は先端になるに従って断面積が小さくなっているので、CMP による研磨時間を長くするほど上面 14A の幅  $W_a$  は大きくなる。なお、突起 14 の間隔  $L$  は、平坦化の前後を通じて同一である。

#### 【0036】

したがって、突起 14 の上面 14A を平坦化することにより、上面 14A の幅  $W_a$  を、突起 14 の幅  $W$  と同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満とすると共に、上面 14A の面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

#### 【0037】

突起 14 の上面 14A を平坦化したのち、例えば、図 4 に示したように、この上面 14A に露出した鉄を触媒として、基板 17 上に複数のカーボンナノチューブ 18 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 19 を形成することができる。

## 【0038】

このように本実施の形態では、素材基板10の表面に対して熱分布11を与え、素材基板10の表面を溶融させたのち、素材基板10の表面を放熱させることにより、熱分布11に応じた位置に突起14のパターンを形成し、そののち突起14の上面を平坦化するようにしたので、溶融温度および冷却速度を制御することにより、突起14の幅Wおよび上面14Aの幅Waを、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満とすることが可能となる。また、熱分布11の空間的周期Tを制御することにより突起14を従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった微細な間隔Lで形成することができる。

## 【0039】

また、突起14のパターンを有する基板17をドライプロセスにより形成することができるので、従来のフォトリソグラフィを利用したプロセスに比べて生産が容易であり、再現性が良く、低コスト化が可能である等の利点を得ることができる。

## 【0040】

更に、エネルギービーム12を回折させることにより熱分布11を与えるようにしたので、回折格子13の周期間隔Pを微細化することにより熱分布11の空間的周期Tを容易に制御し、突起14の間隔Lを微細化することができる。

## 【0041】

加えて、本実施の形態では、突起14の上面14Aを平坦化するようにしたので、上面14Aの幅Waを、突起14の幅Wと同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満とすると共に、上面14Aの面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

## 【0042】

## 〔第2の実施の形態〕

次に、本発明の第2の実施の形態に係る基板の製造方法について説明する。本実施の形態の方法は、上記第1の実施の形態で得られた基板17を転写用原盤として、その突起のパターンを、別の被転写基板に転写する上面転写工程を更に含むようにしたものである。

## 【0043】

(溶融工程、突起形成工程および平坦化工程)

まず、図5に示したように、上面が平坦化された突起を有する転写用原盤（以下、原盤という）20を作製する。原盤20は、上記第1の実施の形態の基板17と同様に、溶融工程、突起形成工程および平坦化工程を行うことによって形成したものである。すなわち、素材基板10に突起14および埋込み層16を形成し、突起14の上面14Aおよび埋込み層16の上面16Aを平坦化する。

## 【0044】

(上面転写工程)

次に、図6を参照して上面転写工程を説明する。まず、図6（A）に示したように、例えば導電性膜22の配線パターンが予め形成された被転写基板21を用意する。

## 【0045】

続いて、図6（B）に示したように、原盤20の突起14の上面14Aと被転写基板21の導電性膜22とを対向させて密接させる。このとき、転写特性向上のため、必要に応じて加圧することが好ましい。更に、加熱処理を行うようにすれば、転写特性をいっそう良好にすることができるので、より好ましい。

## 【0046】

そののち、原盤20を被転写基板21から引き離すと、図6（C）に示したように、突起14の上面14Aのパターンが、被転写基板21に転写される。こうして、被転写基板21の上に、鉄よりなる転写パターン23が形成された基板24が形成される。よって、一枚の原盤20から多数の被転写基板21に突起14の上面14Aを転写して基板24を大量に製造することができる。また、突起14の上面14Aは、平坦化工程により面積および形状のばらつきが少なく、高さが均一になっているので、転写パターン23の面積および形状のばらつきが少なくなる。よって、微細な転写パターン23を高精度に形成することができる。更に、転写を繰り返すことにより突起14が磨耗した場合には、再び平坦化工程の研磨を繰り返して突起14の上面14Aの形状を回復させることなどが可能である。



## 【0047】

被転写基板 21 に転写パターン 23 を形成して基板 24 を形成したのち、例えば、図 7 に示したように、この転写パターン 23 を触媒として基板 24 上にカーボンナノチューブ 25 を成長させ、複数のカーボンナノチューブ 25 が直線状に配列されたカーボンナノチューブ構造体 26 を形成することができる。このように導電性膜 22 上に形成されたカーボンナノチューブ構造体 26 は、電界電子放出素子として利用することができる。

## 【0048】

このように本実施の形態では、突起 14 の上面 14A を被転写基板 21 に転写するようにしたので、一枚の原盤 20 から多数の被転写基板 21 に突起 14 の上面 14A を転写して基板 24 を大量に製造することができる。また、突起 14A の上面 14A は、平坦化工程により面積および形状のばらつきが少なく、高さが均一になっているので、転写パターン 23 を高精度に形成することができる。

## 【0049】

## 〔第 3 の実施の形態〕

次に、図 8 ないし図 15 を参照して、第 3 の実施の形態に係る基板の製造方法について説明する。本実施の形態は、熔融工程において、エネルギービームのエネルギー量を二次元方向すなわち X 方向および Y 方向に変調させ、素材基板 10 の表面に対して X 方向熱分布 31X および Y 方向熱分布 31Y を与えるようにしたものである。

## 【0050】

## (熔融工程)

まず、図 8 を参照して熔融工程を説明する。X 方向熱分布 31X は、素材基板 10 の表面温度が X 方向に変調されて、X 方向高温領域 31XH と X 方向低温領域 31XL とが周期的に形成されたものである。また、Y 方向温度分布 31Y は、素材基板 10 の表面温度が Y 方向に変調されて、Y 方向高温領域 31YH と Y 方向低温領域 31YL とが周期的に形成されたものである。

## 【0051】

X 方向熱分布 31X および Y 方向熱分布 31Y は、例えば、エネルギービーム

12を、非透過部分32Aおよび透過部分32Bが二次元方向に配列された回折格子32で回折させることにより与えられる。回折格子32としては、例えば、非透過部分32Aにエネルギービーム12を透過させないマスクが印刷されたものなどを用いることができる。

#### 【0052】

図9は、素材基板10の表面においてX方向温度分布31XとY方向温度分布31Yとが重畳されることにより、熱分布33が形成された状態を表している。図8に示したように、素材基板10の表面には、X方向高温領域31XHとY方向高温領域31YHとの重複する位置に高温領域33Hを有し、X方向低温領域31XLとY方向低温領域31YLとの重複する位置に低温領域33Lを有するような熱分布33が形成される。これにより、高温領域33Hは、非透過部分32Aおよび透過部分32Bの配列されている方向に沿って二次元方向に配列される。

#### 【0053】

熱分布33のX方向における空間的周期 $T_X$ 、すなわち高温領域33HのX方向における間隔（ピッチ）は、回折格子32のX方向における周期間隔 $P_X$ およびエネルギービーム12の波長 $\lambda$ に応じて定まる。また、熱分布33のY方向における空間的周期 $T_Y$ 、すなわち高温領域33HのY方向における間隔（ピッチ）は、回折格子32のY方向における周期間隔 $P_Y$ およびエネルギービーム12の波長 $\lambda$ に応じて定まる。波長 $\lambda$ を小さくするほど、または周期間隔 $P_X$ 、 $P_Y$ を微細にするほど熱分布33の空間的周期 $T_X$ 、 $T_Y$ を微細化することができる。ここで、本実施の形態では、回折格子32のX方向における周期間隔 $P_X$ とは、一つの非透過部分32AのX方向における寸法と一つの透過部分32BのX方向における寸法との和をいい、回折格子32のY方向における周期間隔 $P_Y$ とは、一つの非透過部分32AのY方向における寸法と一つの透過部分32BのY方向における寸法との和をいう。

#### 【0054】

回折格子32のX方向における周期間隔 $P_X$ とY方向における周期間隔 $P_Y$ とは、互いに独立に設定することができる。したがって、図10に示したように、

熱分布 33 の X 方向における空間的周期  $T_X$  と Y 方向における空間的周期  $T_Y$  とを、互いに独立に設定することも可能である。

#### 【0055】

なお、回折格子 32 としては、マスク印刷により非透過部分 32A および透過部分 32B が形成されたものではなく、凹部または凸部が形成されたものを用いることも可能である。凹凸が形成された回折格子 32 の場合には、回折格子 32 の X 方向における周期間隔  $P_X$  とは、凹部（または凸部）の X 方向における間隔（ピッチ）をいい、回折格子 31 の Y 方向における周期間隔  $P_Y$  とは、凹部（または凸部）の Y 方向における間隔（ピッチ）をいう。

#### 【0056】

エネルギービーム 12 のエネルギー量は、低温領域 33L において素材基板 10 の表面が溶融する温度となるように設定される。これにより、素材基板 10 の表面の全体を溶融させることができる。このとき、エネルギービーム 12 としてエキシマレーザを用いると、パルス発光の照射回数によりエネルギー量の制御を行うことができる。

#### 【0057】

（突起形成工程）

次に、図 11 および図 12 を参照して、突起形成工程を説明する。溶融工程において素材基板 10 の表面の全体を溶融させたのち、エネルギービーム 12 の照射を止めて素材基板 10 の表面を放熱させ、熱分布 33 に応じた位置すなわち高温領域 33H に対応する位置に突起 34 を形成する。

#### 【0058】

突起 34 は、高温領域 33H が素材基板 10 の表面に二次元方向に配列されているので、これに対応して、素材基板 10 の表面に二次元方向に配列された錘体のパターンとして形成される。突起 34 の下端部の X 方向における寸法（直径） $D_X$  および Y 方向における寸法（直径） $D_Y$  は、溶融温度および冷却速度により定まる。溶融温度は、第 1 の実施の形態と同様に制御することができ、溶融温度が高いほど、突起 34 の寸法  $D_X$ 、 $D_Y$  は大きくなる。また、冷却速度は第 1 の実施の形態と同様に制御することができ、冷却速度が速いほど突起 34 の寸法  $D$

X, DYは大きくなる。突起34の寸法DX, DYは、原理的には素材基板10の構成物質の原子の大きさより大きい任意の値をとりうるものであり、熔融温度および冷却速度を制御することにより従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満を実現することができる。

#### 【0059】

突起34の寸法DX, DYの具体的な値は、後述する基板の用途によって定められるが、例えばカーボンナノチューブを形成する場合には、突起34の寸法DX, DYはそれぞれ、0.4nm以上50nm未満であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、最小で0.4nmであるからである。

#### 【0060】

突起34の寸法DX, DYはそれぞれ、0.4nm以上30nm以下であればより好ましい。カーボンナノチューブは、直径が3nm以上30nm以下の範囲にあるものが多いからである。

#### 【0061】

更に、突起34の寸法DX, DYは、0.4nm以上10nm以下であれば更に好ましい。なぜなら、突起34のX方向またはY方向に多数のカーボンナノチューブが接近して屹立する可能性が小さくなるので、これらのカーボンナノチューブを例えば電界電子放出素子として使用する場合に、カーボンナノチューブの各々の表面における電界強度の低下を防止し、電界放出に必要な印加電圧を小さくすることができるからである。また、例えばカーボンナノチューブを記録装置（メモリ）として利用する場合には、一つの突起34には1本のみのカーボンナノチューブを形成することが必要となる場合があるので、カーボンナノチューブの直径と突起34の寸法DX, DYとを一致させることが好ましいからである。

#### 【0062】

また、突起34のX方向における間隔LX、およびY方向における間隔LYは、熱分布33の空間的周期TX, TYに応じて、すなわち回折格子32の周期間隔PX, PYおよびエネルギービーム12の波長λに応じて定まる。波長λを小さくするほど、または、回折格子32の周期間隔PX, PYを微細にするほど突起34の間隔LX, LYを微細化することができ、従来のフォトリソグラフィで

は不可能な微細な間隔  $LX$ ,  $LY$  で突起 34 を形成することも可能である。

#### 【0063】

突起 34 の間隔  $LX$ ,  $LY$  は、例えば 100 nm 以下であることが好ましい。前述のように、従来のフォトリソグラフィでは解像限界が 50 nm であるため、従来のフォトリソグラフィで形成可能な最小のパターンは、例えば山 50 nm、谷 50 nm、および山 50 nm で、その間隔は解像限界の 2 倍すなわち 100 nm となるからである。更に、突起 34 の間隔  $LX$ ,  $LY$  は、50 nm 以下とすればより好ましい。従来の電子ビームリソグラフィの解像限界が 25 nm 程度であるため、従来の電子ビームリソグラフィで形成可能な最小のパターンの間隔は、同様に解像限界の 2 倍すなわち 50 nm となるからである。

#### 【0064】

なお、図 10 に示したように熱分布 33 の X 方向における空間的周期  $TX$  と Y 方向における空間的周期  $TY$  とを、互いに独立に設定した場合には、これに対応して、例えば図 13 に示したように突起 34 が楕円形に形成される。

#### 【0065】

(平坦化工程)

次に、図 14 (A) に示したように、突起 34 の周囲の凹部 35 に、第 1 の実施の形態と同様に、平坦化層としての埋込み層 36 を形成する。埋込み層 36 の厚さは、突起 34 を覆い尽くすようにしてもよく、突起 34 の一部、例えば最先端部分が埋込み層 36 から突出するように形成してもよい。

#### 【0066】

続いて、図 14 (B) に示したように、突起 34 および埋込み層 36 を例えば CMP により研磨し、突起 34 の上面 34A および埋込み層 36 の上面 36A を平坦化する。これにより、平坦化された上面 34A を有する突起 34 と、突起 34 の側面を覆うと共に突起 34 の上面 34A を露出させる埋込み層 36 とを有する基板 37 が得られる。

#### 【0067】

平坦化された上面 34A の X 方向における寸法  $DXa$  および Y 方向における寸法  $DYa$  は、突起 34 の X 方向における寸法  $DX$  および Y 方向における寸法  $DY$

のとりうる値の範囲内で、CMPによる研磨時間により制御することができる。すなわち、突起34は先端になるに従って断面積が小さくなっているので、CMPによる研磨時間を長くするほど上面34AのX方向における寸法DXaおよびY方向における寸法DYaは大きくなる。なお、突起34のX方向における間隔LXおよびY方向における間隔LYは、平坦化の前後を通じて同一である。

#### 【0068】

したがって、突起34の上面34Aを平坦化することにより、上面34AのX方向における寸法DXaおよびY方向における寸法DYaを、突起34のX方向における寸法DXおよびY方向における寸法DYと同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった50nm未満とすると共に、上面34Aの面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

#### 【0069】

突起34の上面34Aを平坦化したのち、例えば、図16に示したように、この上面34Aに露出した鉄を触媒として基板37上にカーボンナノチューブ38を成長させ、カーボンナノチューブ38が二次元方向に配列されたカーボンナノチューブ構造体39を形成することができる。

#### 【0070】

このように本実施の形態では、エネルギービーム12のエネルギー量を二次元方向に変調させることにより熱分布33を形成するようにしたので、素材基板10の表面に二次元方向に配列された突起34のパターンを形成することが可能となる。

#### 【0071】

また、回折格子32を用いてエネルギービーム12を回折させることにより熱分布33を形成するようにしたので、回折格子32の周期間隔PX、PYを微細化することにより熱分布33の空間的周期TX、TYを容易に制御し、突起34の間隔LX、LYを微細化することができる。

#### 【0072】

更に、本実施の形態では、突起34の上面34Aを平坦化するようにしたので、上面34AのX方向における寸法DXaおよびY方向における寸法DYaを、

突起 34 の X 方向における寸法 D X および Y 方向における寸法 D Y と同様に、従来のフォトリソグラフィ技術では不可能であった 50 nm 未満とすると共に、上面 34 A の面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

#### 【0073】

以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態では、パルスの照射回数によりエネルギービーム 12 のエネルギー量を調整するようにしたが、パルスの照射回数、照射強度およびパルス幅のそれぞれを調整することが可能である。

#### 【0074】

また、上記実施の形態および変形例では、熱分布 11, 33 を回折格子 13, 32 を用いて形成するようにしたが、ビームスプリッタおよびミラーを用いて形成してもよい。

#### 【0075】

更に、第 2 の実施の形態では、溶融工程、突起形成工程および平坦化工程を第 1 の実施の形態と同様に行い、リブ状の突起 14 を形成するようにしたが、第 3 の実施の形態と同様に行い、突起を二次元方向に配列させることも可能である。

#### 【0076】

加えて、上記実施の形態では、X e C l エキシマレーザを用いてエネルギービーム 12 を照射するようにしたが、X e C l エキシマレーザ以外のレーザを用いるようにしてもよく、更に、加熱手段として、変調により熱分布を形成できるのであれば、一般的な汎用の電気加熱炉（拡散炉）もしくはランプなどの他の方法により加熱するようにしてもよい。

#### 【0077】

更にまた、上記各実施の形態では、突起形成工程での放熱を溶融工程を終了したのちの常温による自然冷却としたが、常温未満の温度により強制的に冷却して突起形成工程を短縮することも可能である。

#### 【0078】

加えてまた、上記実施の形態では、埋込み層 16, 36 を形成したのち、突起 14, 34 の上面 14A, 34A を研磨により平坦化する場合について説明したが、埋込み層 16, 36 を突起 14, 34 の例えば最先端部分が突出するように形成し、平坦化を行わずに、埋込み層 16, 36 から突出した突起 14, 34 の最先端部分を、カーボンナノチューブの成長に用いるようにすることも可能である。

#### 【0079】

更にまた、上記実施の形態では、素材基板 10 を鉄により構成し、この鉄を触媒としてカーボンナノチューブを形成し、電界電子放出素子として用いる場合について説明したが、本発明は素材基板 10 を構成する物質を適宜選択することによって他の素子、あるいはその製造にも適用可能である。

#### 【0080】

加えてまた、素材基板 10 の材料として鉄 (Fe) などの磁性体材料を用いることにより、カーボンナノチューブに磁性体を内包したメモリ素子として用いることなども可能である。カーボンナノチューブに磁性体を内包させるには、カーボンナノチューブの先端を開放端としたのちに鉄 (Fe) を含む雰囲気中に配置し、開放端からカーボンナノチューブ内部に磁性体材料を取り込ませる方法などが可能である。

#### 【0081】

メモリ素子は、上述の鉄 (Fe) の他、スズ (Sn), チタン (Ti), ビスマス (Bi), ゲルマニウム (Ge), アンチモン (Sb), 鉛 (Pb), アルミニウム (Al), インジウム (In), 硫黄 (S), セレン (Se), カドミウム (Cd), ガドリニウム (Gd), ハフニウム (Hf) などを用いることにより形成可能である。

#### 【0082】

更にまた、上記実施の形態では、筒状炭素分子としてカーボンナノチューブを形成する場合について説明したが、本発明は、カーボンナノチューブに限らず、カーボンナノホーンあるいはカーボンナノファイバー等を形成する場合にも適用可能である。



## 【0083】

## 【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載の基板の製造方法、または請求項14または請求項15記載の基板によれば、素材基板の表面に対して所望のパターンに応じて変調された熱分布を与え、素材基板の表面を溶融させたのち、素材基板の表面を放熱させることにより、熱分布に応じた位置に突起のパターンを形成し、その後、突起の上面を平坦化するようにしたので、所望の位置に規則的かつ微細な線幅あるいは直径の突起パターンを形成することができ、これを用いてカーボンナノチューブ等の分子構造体の製造に好適な基板を製造することができる。また、突起の平坦化された上面の面積および形状のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

## 【0084】

特に、請求項10記載の基板の製造方法または請求項15記載の基板によれば、突起の平坦化された上面を被転写基板に転写することにより、微細なパターンを有する基板を大量に製造することが可能になる。

## 【0085】

請求項11ないし請求項13のいずれか1項に記載の基板によれば、複数の突起が平坦化された上面を有するので、突起の上面の形状および面積のばらつきを少なくし、高さを均一にすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の第1の実施の形態に係る基板の製造方法における溶融工程を模式的に表す斜視図である。

## 【図2】

図1に続く工程（突起形成工程）を模式的に表す斜視図である。

## 【図3】

図2に続く工程（平坦化工程）を模式的に表す一部切り欠き斜視図である。

## 【図4】

図3に示した突起の上面にカーボンナノチューブ構造体を形成した状態を模式

的に表す斜視図である。

【図 5】

本発明の第 2 の実施の形態に係る基板の製造方法における原盤を模式的に表す断面図である。

【図 6】

図 5 に続く工程（上面転写工程）を模式的に表す断面図である。

【図 7】

図 6（C）に示した転写パターンにカーボンナノチューブ構造体を形成した状態を模式的に表す断面図である。

【図 8】

本発明の第 3 の実施の形態に係る基板の製造方法における溶融工程を模式的に表す斜視図である。

【図 9】

図 8 に示した素材基板の表面に形成されている熱分布の一例を模式的に表す平面図である。

【図 10】

図 8 に示した熱分布の他の例を表す平面図である。

【図 11】

図 8 に続く工程（突起形成工程）を模式的に表す斜視図である。

【図 12】

図 11 に示した基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

【図 13】

図 10 に示した熱分布を形成したのちに突起形成工程を行った場合における基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

【図 14】

図 11 に続く工程（平坦化工程）を模式的に表す斜視図である。

【図 15】

図 14（B）に示した基板の表面の一部を拡大して表す平面図である。

【図 16】

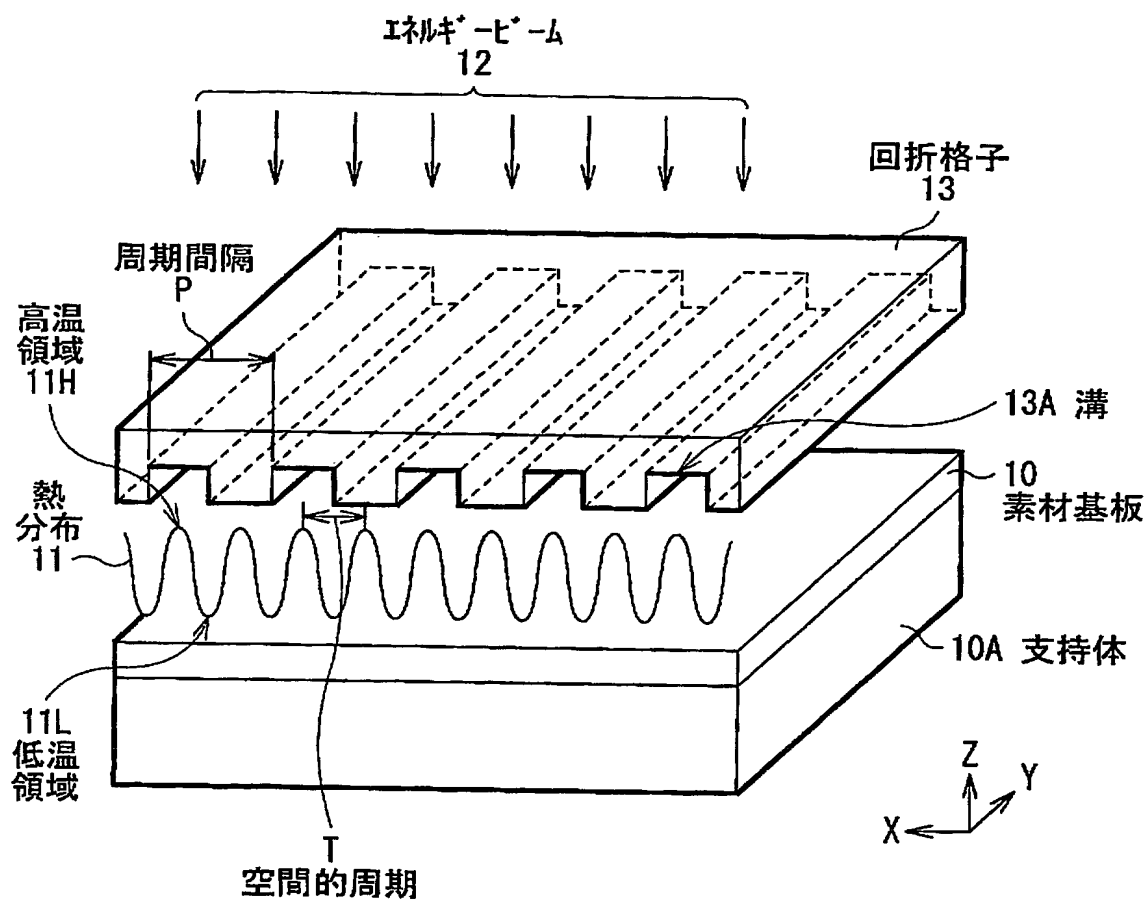
図14 (B) に示した突起の上面にカーボンナノチューブ構造体を形成した状態を模式的に表す斜視図である。

【符号の説明】

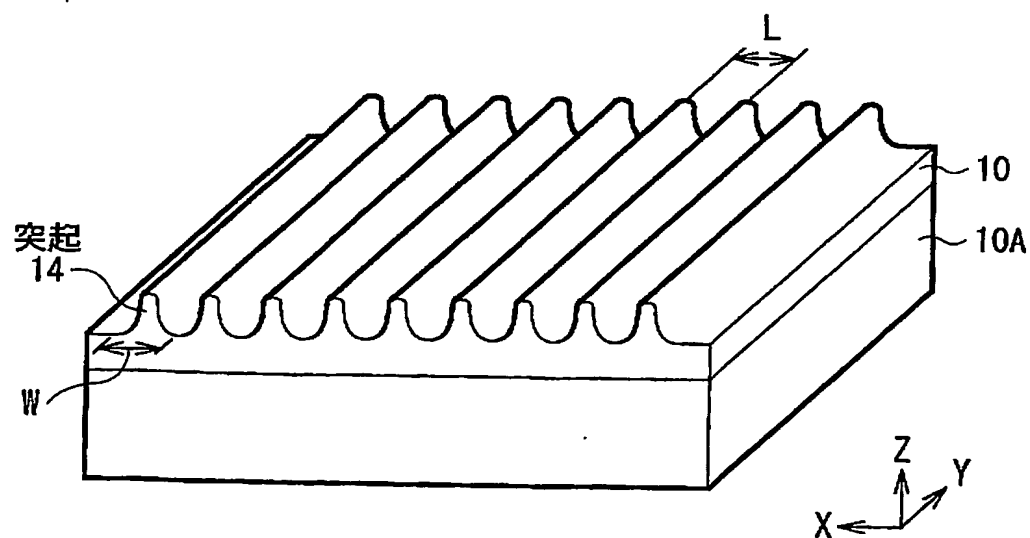
10…素材基板、11, 33…熱分布、11H, 33H…高温領域、11L, 33L…低温領域、12…エネルギービーム、13, 32…回折格子、13A…溝、14, 34…突起、15, 35…凹部、16, 36…埋込み層、17, 24, 37…基板、18, 25, 38…カーボンナノチューブ、19, 26, 39…カーボンナノチューブ構造体、20…原盤、21…被転写基板、22…導電性膜、23…転写パターン、31X…X方向熱分布、31XH…X方向高温領域、31XL…X方向低温領域、31Y…Y方向熱分布、31YH…Y方向高温領域、31YL…Y方向低温領域、32A…非透過部分、32B…透過部分、43…被膜、H…水平面、L…間隔(ピッチ)、P, PX, PY…周期間隔、T…空間的周期、W…幅

【書類名】 図面

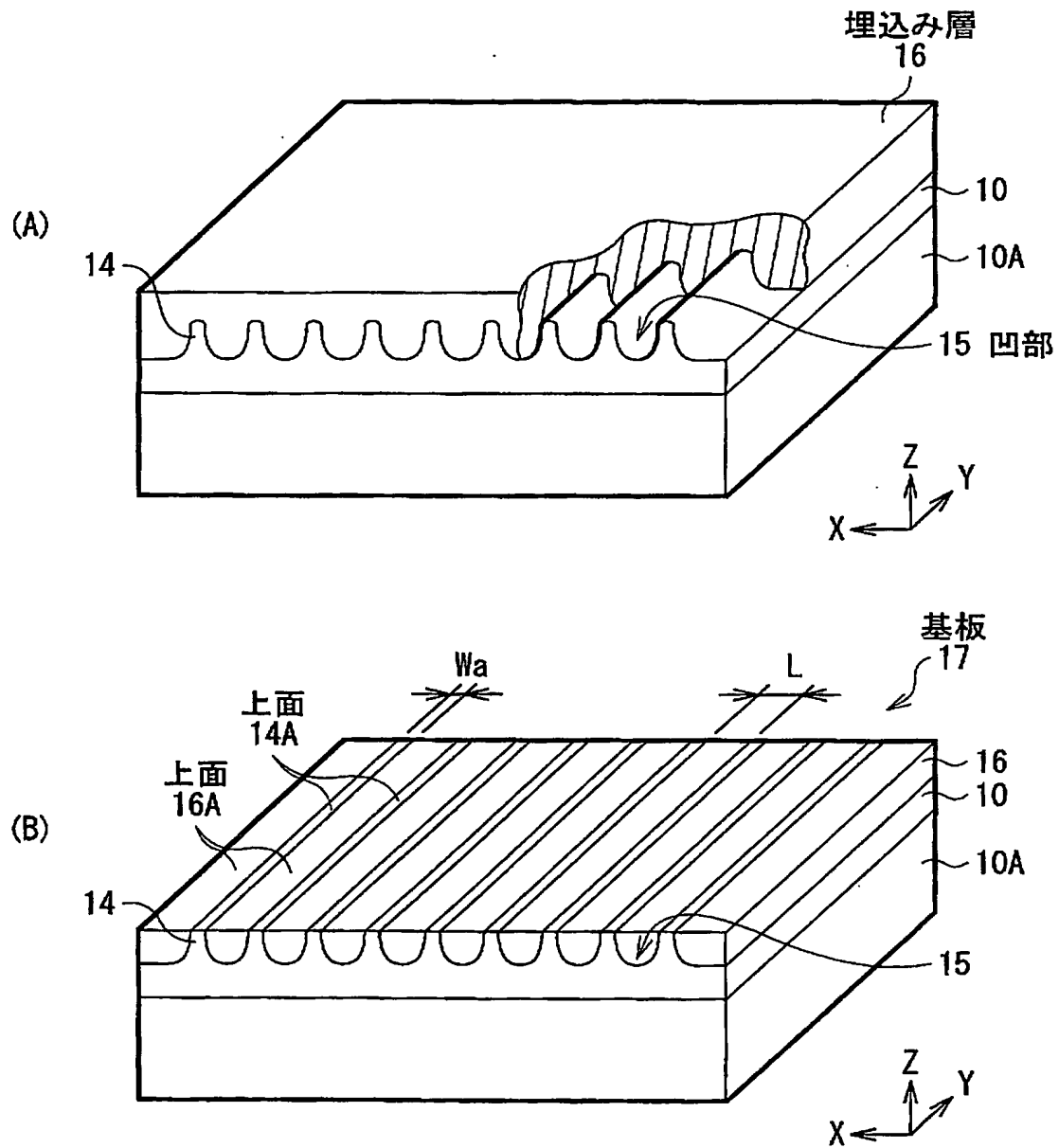
【図1】



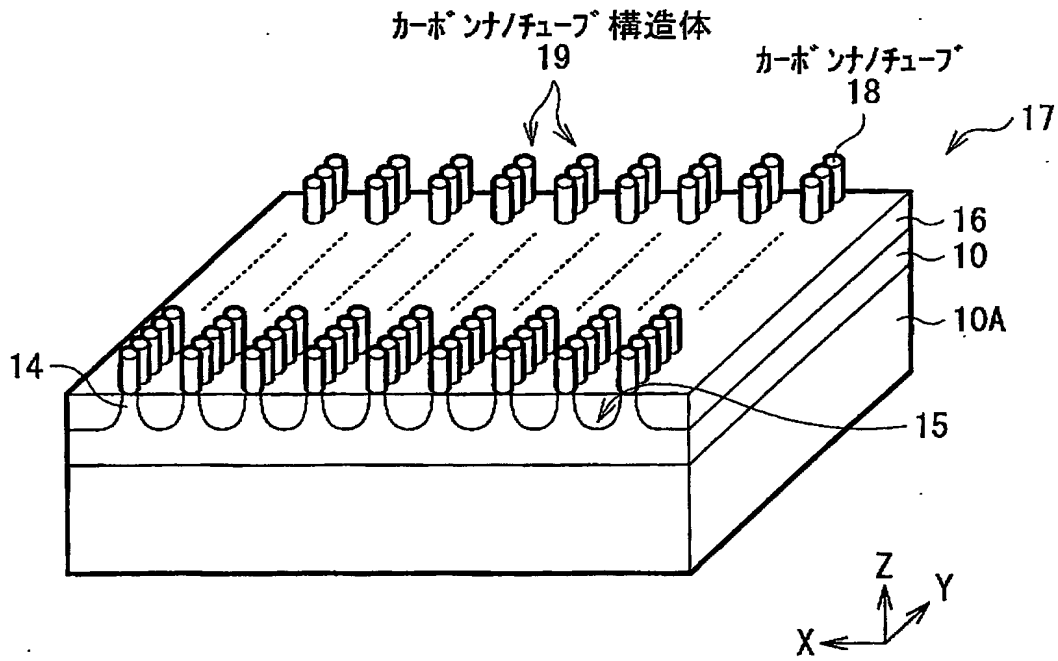
【図2】



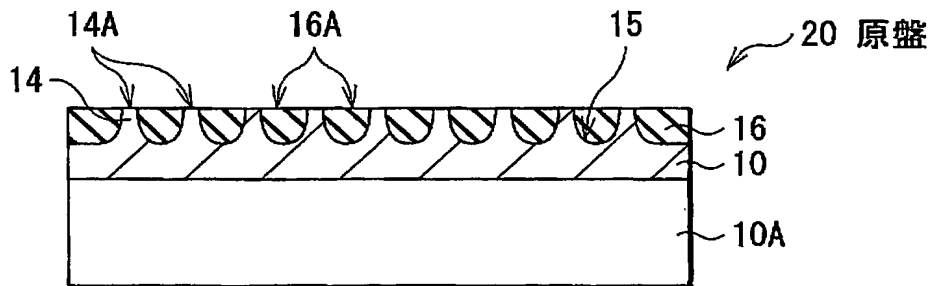
【図 3】



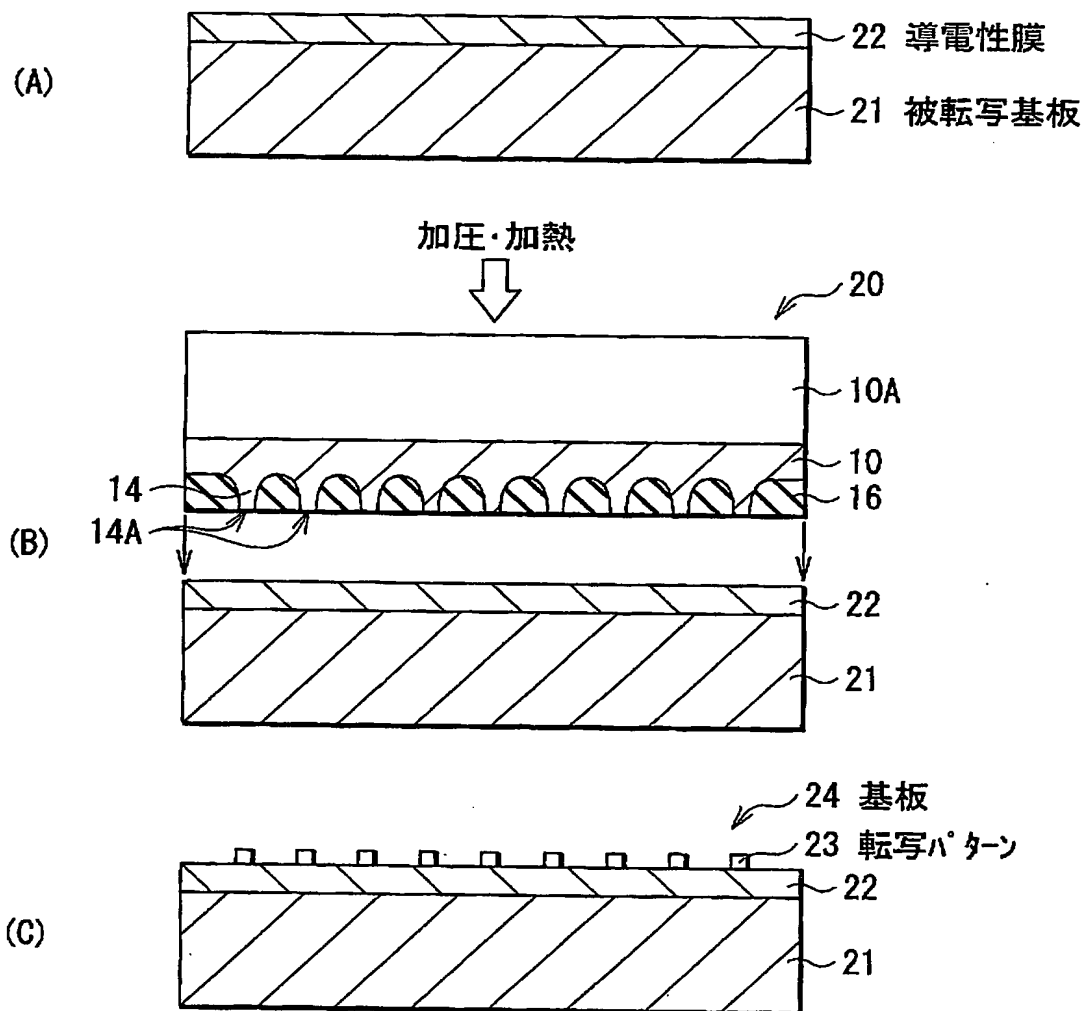
【図 4】



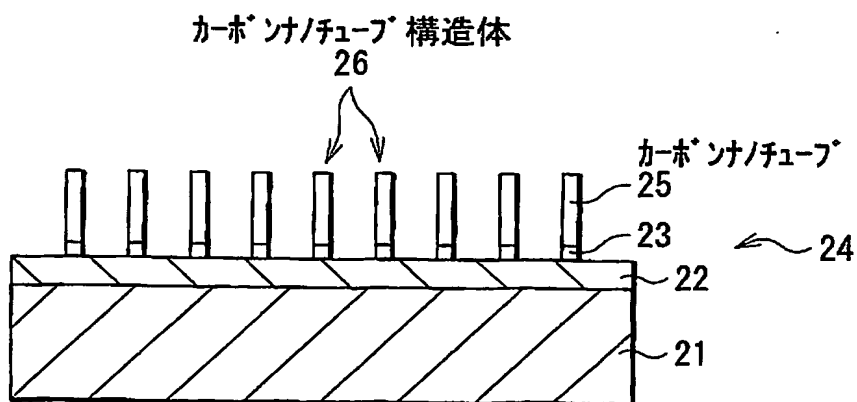
【図 5】



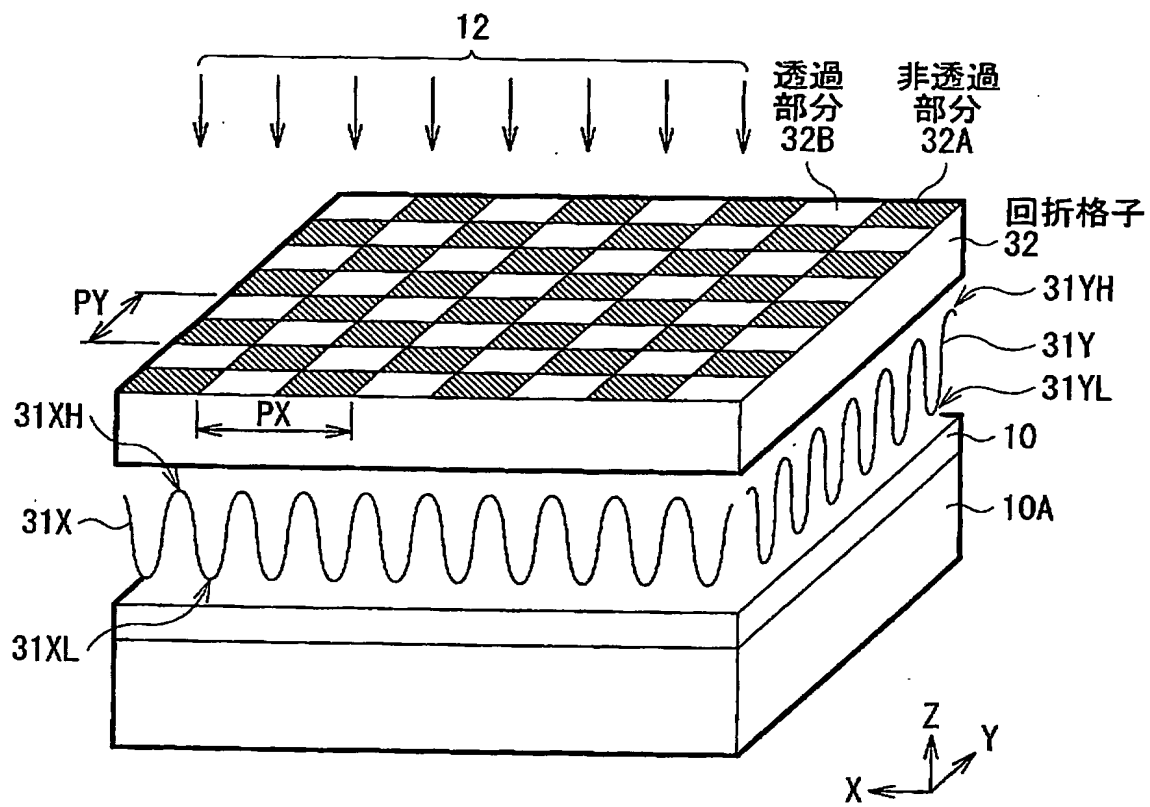
【図6】



【図7】

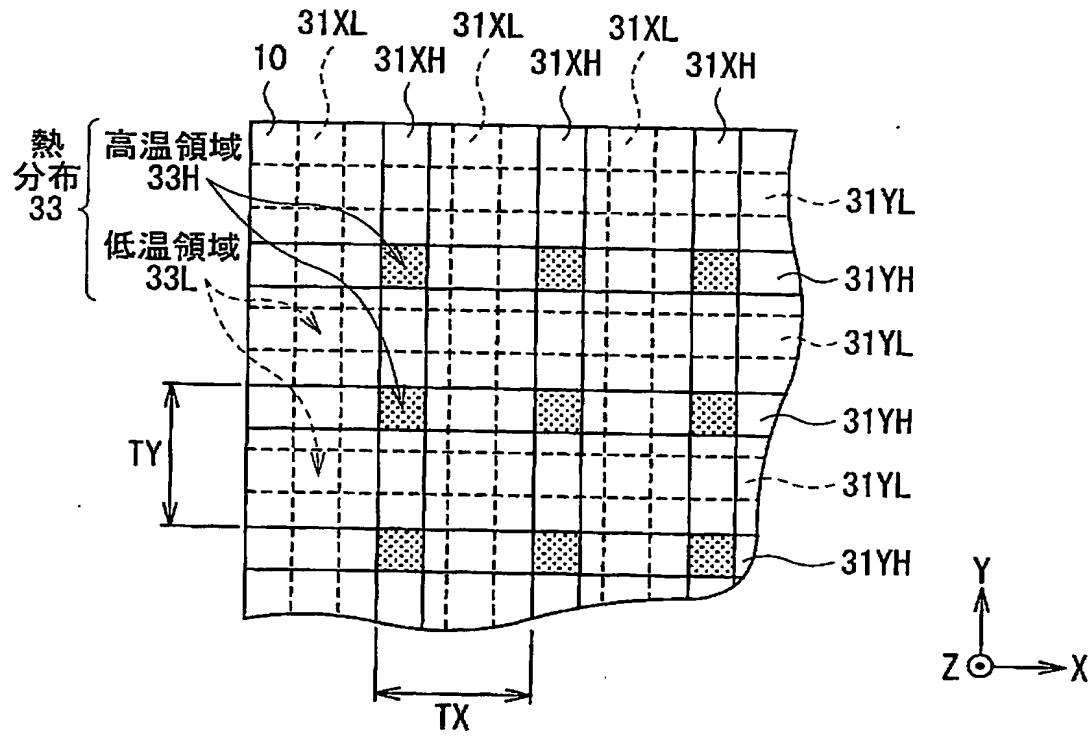


【図 8】

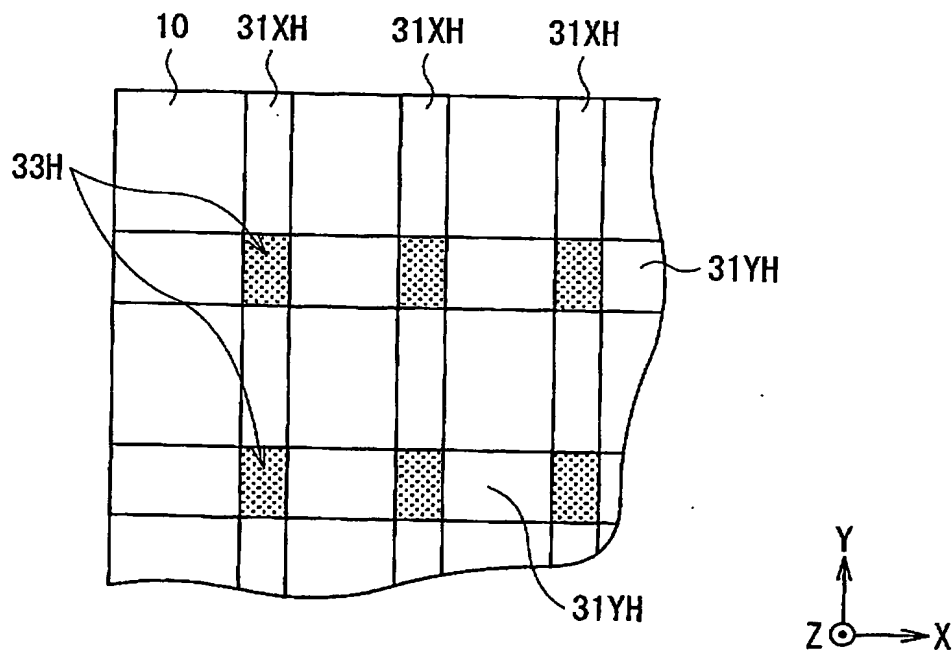




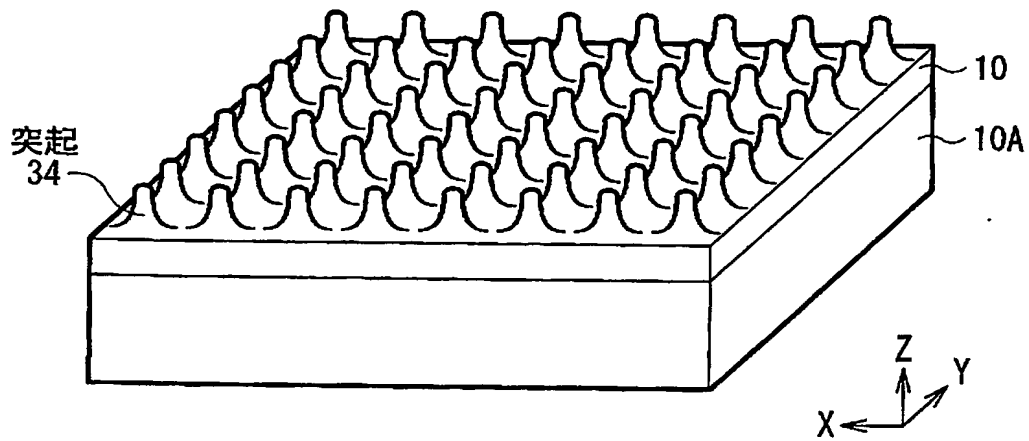
【図 9】



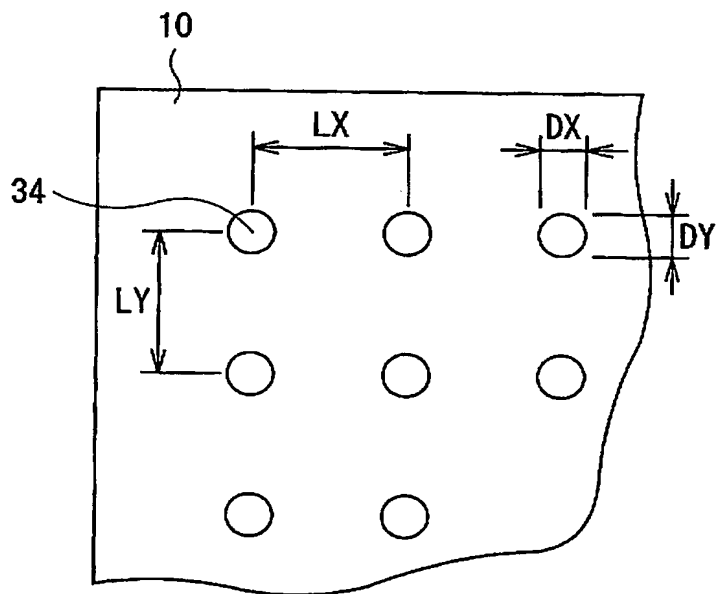
【図 10】



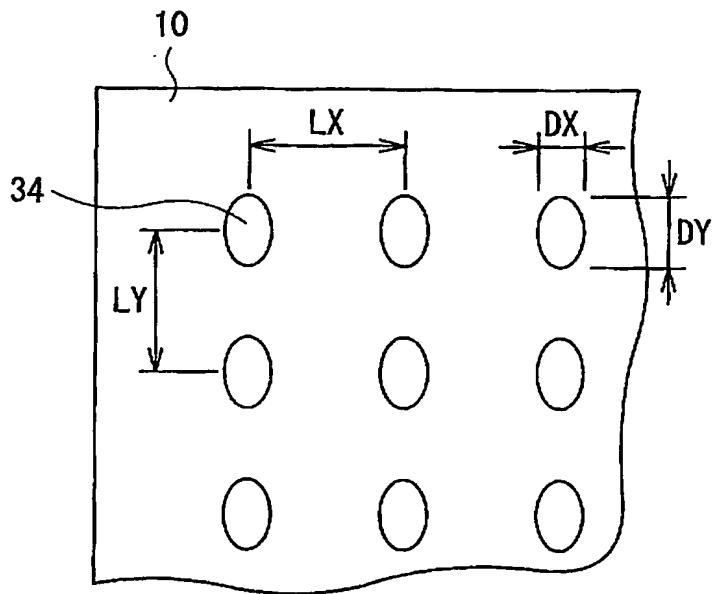
【図 11】



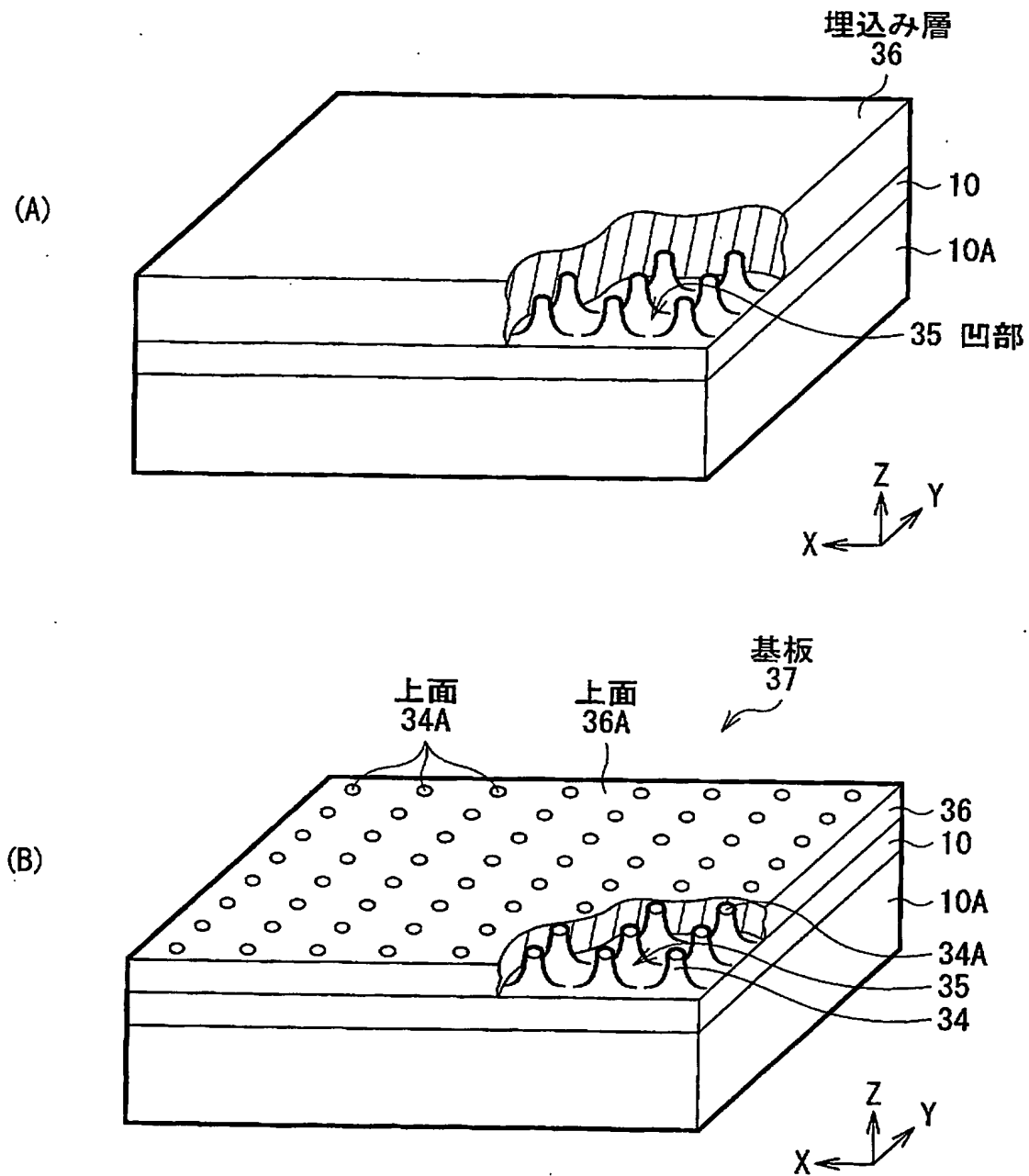
【図 12】



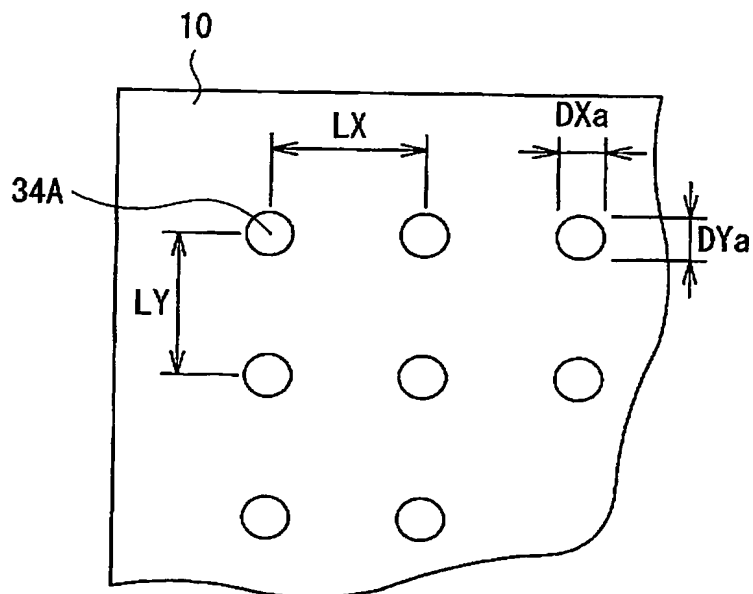
【図 13】



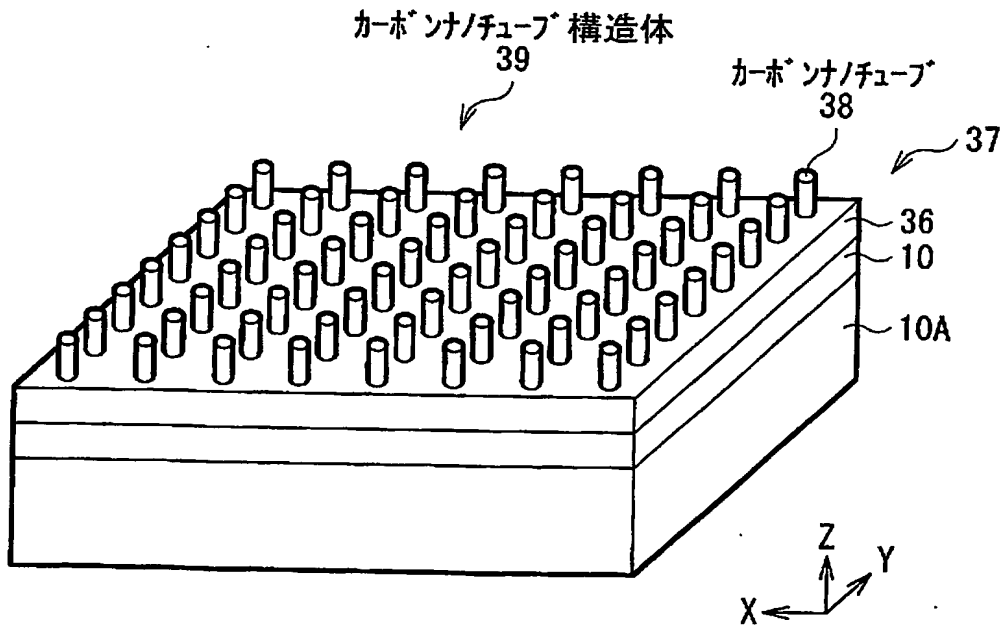
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトリソグラフィ技術よりも微細な触媒金属等のパターンを形成することができる基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 鉄 (Fe) よりなる素材基板 10 に対して、回折格子を用いたエネルギービームの照射により所望のパターンに応じた熱分布を与え、素材基板 10 の表面を溶融させる。そののち、エネルギービームの照射を止めて素材基板 10 の表面を放熱させることにより、熱分布 11 に応じた位置に突起 14 のパターンを形成する。突起 14 の周囲の凹部 15 に埋込み層 16 を形成し、突起 14 の上面 14 A および埋込み層 16 の上面 16 A を平坦化する。この突起 14 の平坦化された上面 14 A に露出した鉄を触媒としてカーボンナノチューブ等を形成することができる。

【選択図】 図 3

特願 2003-003776

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社